

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014076054

WPI Acc No: 2001-560268/200163

Related WPI Acc No: 1992-320400; 1998-222882; 2003-640427

XRAM Acc No: C01-166790

XRPX Acc No: N01-416504

Sputter apparatus for forming semiconductor thin film by low temperature process, for thin film devices, comprises semiconductor target, and substrate holder which are set at predetermined distance from each other

Patent Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (SEME)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001144017	A	20010525	JP 97123285	A	19901226	200163 B_
			JP 2000298843	A	19901226	

Priority Applications (No Type Date): JP 97123285 A 19901226; JP 2000298843 A 19901226

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 2001144017 A 13 H01L-021/203 Div ex application JP 97123285

Abstract (Basic): JP 2001144017 A

NOVELTY - The sputter apparatus comprises a reaction chamber, a hydrogen cylinder, a vacuum pump, a substrate holder, and a semiconductor target. The semiconductor target, and the substrate holder are set at a distance of 90 mm or more from each other.

USE - For producing semiconductor thin film by low temperature process, for thin film devices.

ADVANTAGE - The semiconductor thin film of good quality is obtained.

pp; 13 DwgNo 0/8

Title Terms: SPUTTER; APPARATUS; FORMING; SEMICONDUCTOR; THIN; FILM; LOW; TEMPERATURE; PROCESS; THIN; FILM; DEVICE; COMPRISE; SEMICONDUCTOR; TARGET; SUBSTRATE; HOLD; SET; PREDETERMINED; DISTANCE

Derwent Class: L03; M13; U11; V05

International Patent Class (Main): H01L-021/203

International Patent Class (Additional): C23C-014/34

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

06916480
SPUTTERING DEVICE

PUB. NO.: 2001-144017 [JP 2001144017 A]
PUBLISHED: May 25, 2001 (20010525)
INVENTOR(s): CHO KOYU
YAMAZAKI SHUNPEI
INUSHIMA TAKASHI
APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD
APPL. NO.: 2000-298843 [JP 2000298843]
Division of 09-123285 [JP 97123285]
FILED: December 26, 1990 (19901226)
INTL CLASS: H01L-021/203; C23C-014/34

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sputtering device, with which a high-quality semiconductor film can be produced.

SOLUTION: Concerning the sputtering device provided with a reaction chamber, hydrogen cylinder, vacuum pump, substrate holder and semiconductor target, the semiconductor target and the substrate holder are confronted at the interval of distance longer than 90 mm.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-144017
(P 2 0 0 1 - 1 4 4 0 1 7 A)
(43) 公開日 平成13年 5 月 25 日 (2001.5.25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H01L 21/203		H01L 21/203	S
C23C 14/34		C23C 14/34	C

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全13頁)

(21) 出願番号 特願2000-298843 (P 2000-298843)
(62) 分割の表示 特願平9-123285の分割
(22) 出願日 平成2年12月26日 (1990.12.26)

(71) 出願人 000153878
株式会社半導体エネルギー研究所
神奈川県厚木市長谷398番地
(72) 発明者 張 宏勇
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内
(72) 発明者 山崎 舜平
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内
(72) 発明者 犬島 喬
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

(54) 【発明の名称】 スパッタ装置

(57) 【要約】

【課題】 高品質な半導体膜を作製できるスパッタ装置を提供する。

【解決手段】 反応室、水素ポンプ、真空ポンプ、基板ホルダーおよび半導体ターゲットを含むスパッタ装置であって、前記半導体ターゲットと前記基板ホルダーが90 mm以上の距離を置いて相対することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応室、水素ポンプ、真空ポンプ、基板ホルダーおよび半導体ターゲットを含むスパッタ装置であって、前記半導体ターゲットと前記基板ホルダーが90 mm以上の距離をおいて相対することを特徴とするスパッタ装置。

【請求項2】 反応室、水素ポンプ、真空ポンプ、基板ホルダーおよび半導体ターゲットを含むスパッタ装置であって、前記基板ホルダーに基板が保持された際、前記半導体ターゲットと前記基板が90 mm以上の距離をおいて相対することを特徴とするスパッタ装置。

【請求項3】 請求項1または請求項2において、前記基板ホルダーは周囲から絶縁されていることを特徴とするスパッタ装置。

【請求項4】 請求項1乃至請求項3のいずれかにおいて、前記反応室に前記半導体ターゲット以外のターゲットを含むことを特徴とするスパッタ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低温工程によって薄膜デバイスに応用できる高品質な半導体膜を作製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 低温工程によって、半導体膜を得る方法としてはスパッタ法が知られているが実用に耐える電気的特性を有する半導体膜を得ることができなかった。例えばI型半導体を作製使用とする場合、ターゲット中に酸素やPまたはN型の導電型を付与する公知のIII価、V価の不純物が多量に存在しているので良質なI型半導体膜をスパッタ法によって得ることはできなかった。

【0003】 また、従来スパッタ法によってPまたはN型の半導体膜を得る方法としては、例えば一導電型の珪素膜を得ようとするならば単結晶シリコンに一導電型を付与する不純物を添加したターゲットを用いて、アルゴンのみを用いた雰囲気中においてスパッタリングをするか、PまたはN型を付与する不純物が添加されていない単結晶シリコンターゲットを用いて一導電型付与する元素を含んだ反応ガス（例えばフォスヒン）を添加したアルゴン雰囲気中でスパッタリングするのが公知の方法であると考えられている。しかし従来の方法においては $10^{-1}(\Omega\text{cm})^{-1}$ 以上の導電率を有する一導電型の半導体であるPまたはN型の半導体膜を得ることができなかった。これはPまたはN型の導電型を付与する不純物が半導体中で置換してドナーまたはアクセプターとならないからである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、低温で成膜でき、生産性にも優れたスパッタ法を用いて良質な半導体膜、例えばI型半導体そして導電率の高い一導電型を有する半導体膜を作製することを発明の課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、水素を含んだアルゴンのごとき不活性雰囲気中の水素の分圧比が好ましくは30%以上である雰囲気中でスパッタリングによって半導体膜を作製する方法であって、基板を絶縁状態すなわちフローティングの状態とする方法と、基板とターゲットの距離を90 mm以上離してスパッタリングによって半導体膜を作製することを特徴とする半導体作製方法である。基板をフローティングとするのは、基板をアース電位とし場合に生じる基板に対するイオンの衝撃を防ぐためである。基板とターゲットの距離を90 mm以上離すのは水素を含んだ不活性雰囲気中におけるスパッタリングによって得られた半導体膜は、スパッタ時において水素が多量に存在している雰囲気において、ターゲットから飛び出しターゲットを構成している原子のクラスタが水素プラズマ中を飛翔するのでクラスタの不对結合手を水素によって中和されやすくするためである。このクラスタは基板に到達し、水素を介して他のクラスタと結合する。よって不对結合手が水素によって中和されたクラスタがターゲットから基板に到達する際において、成膜時における水素の分圧比が大きい場合、クラスタが水素原子と頻繁に衝突するので珪素クラスタの不对結合手が少なくなり珪素クラスタの水素を介した結合がより密になり緻密な半導体膜（例えば珪素膜）を得ることができる。

【0006】 しかしながらアルゴンのごとき不活性気体中の水素分圧比を80%以上と大きくした場合、成膜レートが極めて悪くなりスパッタ法の特徴である生産性の良さを生かすことができなかった。また水素の分圧比を30%程度とした場合には、実用的な成膜レートが得られるとともにある程度の膜の特性が得られた。このことは図2のスパッタ時の水素分圧と成膜された真性の珪素半導体膜のラムンスベクトルの関係を示した図をみればわかる。水素分圧が30%以上であれば結晶性を示すピークが鋭く出ていることがわかる。この図より単結晶の珪素のピーク 521 cm^{-1} より低周波側にシフトしたピークが観察される。この 521 cm^{-1} より低周波側にシフトしたピークは、弱い格子歪みを有した結晶性の状態を示している。またその見掛け上の粒径は半値巾から計算すると、50~500 Åとマイクロクリスタルのようになっているが、実際はこの結晶性の高い領域は多数あつてクラスタ構造を有し、その各クラスタ間には互いに珪素同志で結合（アンカリング）がされたセミアモルファス構造の被膜を形成していることがわかる。なおこの図2に示されたラムンスベクトルを示した半導体膜は、単結晶シリコンターゲットを用い基板温度150℃、成膜圧力0.5 pa、基板とターゲットの距離は80 mmである。また成膜雰囲気はアルゴンと水素の混合雰囲気、RF出力は400 Wで成膜した膜である。

【0007】 成膜時の水素分圧が30%以上であれば一

応半導体膜として用いることができるのであるが、水素分圧が高い条件で成膜した半導体膜を絶縁ゲイト型電界効果トランジスタのチャネル形成領域に用いた場合、図3に示すようにキャリアの移動度が水素分圧 (P_H / P_{TOTAL}) が高い場合の半導体膜を用いた方が高いことがわかっている。この図3に示す絶縁ゲイト型電界効果トランジスタのチャネル形成領域に用いた半導体膜は図2にそのラマンスペクトルを示した珪素半導体を用いたものである。

【0008】そこで、本発明においては水素原子とスパッタされたターゲットを構成しているクラスタとの衝突を高めるためにターゲットと基板の距離を90mm以上とすることによって、30%程度の低い水素分圧であっても高い水素分圧時に得られる膜質と同等の膜質を得ようとするものである。

【0009】本発明の構成をとると、ターゲットを構成している元素からなるクラスタの基板面における運動エネルギーを小さくすることができるので、基板にたいする前記クラスタのスパッタリングを防ぐことができ、基板を電氣的にフローティングにすることと合わせて、スパッタ衝撃による損傷のない良質な半導体膜を得るのに効果があった。イオンのスパッタリングによって基板が損傷してしまうことを防ぐためには、基板とターゲットの距離を大きくする方法以外に投入RFパワーを小さくする方法があるが、この場合は基板とターゲット間の距離がとれないので水素分圧を高くしなければならぬので、RFパワーを小さいことと水素分圧が高いことの相乗効果で一層成膜レートが下がってしまい実用上問題があった。

【0010】またPまたはN型の導電型を有する半導体層を得るのであれば、PまたはN型の導電型を付与する元素であるIII 価またはV 価の元素が好ましくは $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以上添加された単結晶または多結晶の半導体ターゲットを用いることができる。この成膜の際、基板の温度を200℃以下とすることによって導電率が低く、結晶性の高いPまたはN型の一導電型を有する半導体膜を製作することができる。

【0011】本発明の構成をとった場合、300℃以下の成膜温度(基板温度)において、単結晶または多結晶のシリコンターゲットに導電率が $100 (\Omega \text{ cm})^{-1} \sim 0.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ となるように一導電型を付与する不純物であるIII 価またはV 価の元素を添加したターゲットを用いて、水素を含む雰囲気中においてスパッタリングによって成膜を行い、かつこのスパッタリングの際に基板温度を200℃以下好ましくは150℃以下とすることによって $10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ 以上の導電率を有するPまたはN型の半導体層を得ることができる。

【0012】本発明の構成は、珪素半導体に限らず他の半導体に適用できることはいうまでもない。例えば、一導電型を付与する不純物(例えばボロン、リン等のIII

価、V 価の元素)が添加されたシリコン(珪素)とゲルマニウムのターゲットを同時に用いることによって、一導電型を有するSi, Ge, ($0 \leq X \leq 1$) の半導体膜を得ることができる。この場合、それぞれのターゲットの面積を変えることで、半導体膜の組成比を変えることができるという別の特徴を有する。この思想によれば、さらに複数のターゲットを同時に用いることでさらに複雑な組成比を有する半導体膜を得ることができる。

【0013】

【実施例1】本実施例は、図1に示すマグネトロン型RFスパッタ装置を用いてN型珪素半導体膜をガラス基板上に酸化珪素膜を1000Åの厚さに設けた300℃以下の成膜条件で半導体膜を製作するものである。

【0014】以下図1に示すマグネトロン型RFスパッタ装置について説明する。図1において、(12)は基板、(13)は必要に応じて回転することのできる、電氣的のフローティング状態にあるホルダー、(14)は基板加熱用のヒーター、(15)はガス導入系、(17)はガス導入系のバルブ、(18)はガス供給系例えば水素が充填されたボンベである。この第1図においては一種類のガス供給系しか記載されていないが、その他必要に応じてアルゴン、フッ素、ジボロン、窒素等のガス供給系を備えようとしてもよい。この際ガス導入系を複数設け同時に反応室内にガスを導入できるようにしてもよい。また、(19)は高周波電源(13.56MHz)であり、(20)は高周波マッチング装置であり、(21)は必要に応じて回転する永久磁石(22)を円形上に設けたマグネトロン部分である。

【0015】さらに(23)はスパッタ粒子(スパッタされた原子やクラスタ、イオン等)が基板に到達しないようにするためのシャッターである。このシャッター(23)はスパッタリング開始直後に不純物がスパッタ粒子となって基板に到達するのを防ぐものであるが、必要に応じてスパッタ粒子が被形成面に到達しないように用いることができる。(24)はターゲットである。ターゲットは必要に応じて不純物元素例えばリン、ボロン、フッ素その他ハロゲン元素等を混入させることにより不純物がドーピングされた薄膜を成膜することができる。(25)はガス排気系であり、(26)はターボ分子ポンプ、(27)は油回転ポンプである。また(28)、(29)は排気系のバルブである。さらに(34)にはさらに高い高真空状態や特定の不純物を排気するためにクライオポンプ31、回転ポンプ(33)を備えた排気系(34)を備えている。なお(30)、(33)はこの排気系(34)のバルブである。

【0016】このうちクライオポンプが設けられた排気系(34)は主として、成膜前の高真空排気に用いられ、 10^{-10} Torr 程度まで反応容器内を排気でき、反応容器内に吸着している気体や分子を排気することができ、特に成膜前の高真空排気は膜中に含まれる酸素、炭素、窒素の不純物量を減らすことに対して有効である。

【0017】本実施例においては、基板(12)の加熱はヒ

ター(14)によって行ったが、赤外線ランプで行ってもよい。

【0018】本実施例において、ターゲットは一導電型を付与する不純物であるアンチモンが添加された抵抗率 $\rho=0.60\Omega\text{cm}$ である熔融シリコンターゲットを用いたが、他の一導電型を付与する不純物例えばN型であればV価元素である公知のP、As、Sb、P形であればII価元素である公知のBを用いることができることはいうまでもない。またターゲットの導電率を熱アニール等の方法でできるだけ高くすることは効果がある。さらにターゲット中の導電型に寄与する以外の不純物、例えば炭素、酸素、窒素等は $2\times10^{18}/\text{cm}^3$ 以下がよい。成膜条件は、水素とアルゴンの混合雰囲気中において、水素分圧をバロメータとし、成膜温度 150°C 、圧力 0.5Pa 、RFパワー 400W で、基板とターゲットの距離は 100mm である。また基板は電氣的にフローティングとした。珪素半導体膜は、膜厚 2000\AA の厚さにガラス基板上に成膜した。

【0019】図4(A)に本実施例において得られたN型半導体膜の導電率 $\sigma(\Omega\text{cm})^{-1}$ と成膜時の雰囲気中における水素の分圧比 $\%(\text{P}_2/\text{P}_1)$ との関係を示す。この図を見ると、スパッタリング時における水素分圧が 30% 以上で $\sigma=10^{-1}(\Omega\text{cm})^{-1}$ 以上の値が得られていることがわかる。この図からも水素分圧は可能な限りの高い方がよいことがわかる。

【0020】図5には、本実施例において得られた成膜時の水素分圧比の違いによるラマンスペクトルを示す。この図からも水素分圧比 (P_2/P_1) が 30% 以上で極めて結晶性の単結晶シリコンのスペクトルである 521cm^{-1} の波数よりも低いところに鋭いピークが出ていることがわかる。このように 150°C という低い成膜温度(基板温度)で図5に示されるような高い結晶性を示す半導体膜が得られることは本発明の大きな特徴である。このことは一般に 200°C 以下のプロセスであれば安価な大面積ガラス基板を用いることができるという点を考えれば明らかである。

【0021】一般に $\sigma=10^{-1}(\Omega\text{cm})^{-1}$ 以上の値を得ることができれば、絶縁ゲート型電界効果トランジスタのソース、ドレイン領域として十分に実用になる。このことを考えると、水素が添加された不活性雰囲気中におけるスパッタリングによって得られた一導電型を有する珪素膜(この場合はN型珪素膜)は大面積に成膜することができるので、従来の不純物イオンドoping等と比べ、経済性を備えたと同時に電氣的特性に優れた一導電型を有する半導体膜であるといえる。

【0022】このスパッタリングによって得られた膜の導電率がターゲットの導電率の $1/100\sim1/3$ の値を有す。わち $0.1(\Omega\text{cm})^{-1}$ 以上の導電率を有するP型またはN型の半導体を得ることができることは有用である。

【0023】また本発明の構成において、基板に対するイオンのスパッタリングの影響を小さくするために基板(一般的にはガラス基板、シリコン基板等が用いられる)を電氣的にフローティングとする。本実施例においては基板ホルダー(13)をフローティングとした。ここで、基板をアース電位すなわち基板ホルダー(13)をアース電位とすると成膜される半導体膜がイオンのスパッタ効果によって叩かれるのでサンプルによってXRDD強度に大きくばらつきがでたり、この半導体膜を使用したデバイスの再現性が著しく悪くなった。

【0024】また基板とターゲットの距離を本実施例の半分とすると図4(B)のように低い導電率しか得られなかった。すなわち基板とターゲットの距離は 100mm 以上であることが望ましいことになる。

【0025】すなわち本発明においては、水素を含む不活性雰囲気中においてスパッタリングによって半導体膜の成膜を行なうに際して、高い水素分圧の場合と同様の膜質を低い水素分圧におけるスパッタリングによって得ようとする場合、その高い水素分圧の場合における基板とターゲットの距離より、低い水素分圧でスパッタリングを行なう場合のターゲットと基板の距離を長くすればよいのである。

【0026】本実施例においては、アンチモンの添加されたターゲットを用いてN型の珪素半導体膜を基板上に作製したが、スパッタリング成膜に用いるターゲットには、N型の導電型を付与する不純物であれば、リン(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)等のV価の元素を、P型の導電体を付与する不純物であればボロン(B)、アルミ(Al)等のIII価の元素が添加された単結晶または多結晶シリコンターゲットを用いることができる。また単結晶または多結晶の半導体ターゲットとしては、珪素すなわちシリコンを用いるのみでなく成膜される半導体膜によって、Ge、Se、や化合物半導体例えばガリウム砒素、ガリウムアンチモン等を用いてもよい。

【0027】本発明の構成において、成膜後の一導電型を有する半導体膜に 700°C 以下の温度で熱アニールを行ってもよい。

【0028】従来はスパッタ法やCVD法によって得た一導電型を有する半導体膜を熱アニールすることによって得ていた $10^{-1}(\Omega\text{cm})^{-1}$ 以上の導電率を低温(150°C 以下)でスパッタリングすることによって得ることができることは、本発明の大きな特徴である。このことは、図5に示す成膜直後のアニールしていない本発明方法によって得たN型半導体膜のラマンスペクトルをみれば明らかである。図5を見ると、水素の分圧が 50% の雰囲気中におけるスパッタリングによって得たN型半導体膜のラマンスペクトルは、単結晶珪素(c-Si)のピークである 521cm^{-1} より波数が低いところに結晶性を示すピークが表れていることがわかる。

【0029】本実施例においては、図1に示すマグネット

7
 ロン型RFスパッタ装置に示されている排気系(34)に備えられているクライオポンプを用いることによって特定の不純物例えば酸素、炭素、窒素を選択的に排気することは、スパッタ成膜される半導体膜の膜質を高めるために大きな効果がある。例えば一導電型を付与する不純物が添加されたPまたはN型の半導体膜の膜中にアクセプターまたはドナーとして寄与する不純物以外に酸素、炭素、窒素の不純物が存在すると、その半導体膜を用いてデバイスを作製した時のデバイスの性能に悪影響を与える。例えば太陽電池を構成する半導体層に酸素元素が混入すると変換効率や耐久性の劣化を招くことがある。よってこれら酸素、炭素、窒素等の不純物を効率よく排気することによって、半導体膜に対する悪影響を防止することができる。

【0030】本実施例において用いた図1に示されるスパッタ装置に備えられている吸着ポンプであるクライオポンプを用いることによって酸素、炭素、窒素等の不純物からなる分子を効率よく排気することができる。例えば本実施例において、ターボ分子ポンプが備えられている排気系(25)のみを用いて成膜を行った場合、形成された膜に含まれる酸素濃度はSIMS(二次イオン質量分析)法によると、 $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 程度であったが、同じ成膜圧力でもクライオポンプが備えられた排気系(34)を併用することによって形成された膜中に含まれる酸素濃度は $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ とすることができた。また形成された被膜中の炭素濃度は $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ を得ることができ、水素は $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ であり、珪素 $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ として比較すると1原子%であった。

【0031】本発明の構成においては、2.5 p a程度の比較的高い成膜圧力がよいことがデータとして得られており(図6)、超高真空状態で成膜を行うのは不適合である。よって、前述したように酸素、炭素、窒素を吸着分子として排気することのできるクライオポンプの使用は顕著な効果を有する。さらに本発明においてはアルゴンのごとき不活性気体と水素の混合雰囲気中において、スパッタリングによって成膜をするので、最も問題となる不純物である酸素が水素と結合して分子となって反応空間内に存在する。よって前述のごときクライオポンプを用いると効率よくこの酸素と水素から成る分子を排気することができる。さらに本発明の構成のようにP型またはN型の導電型に寄与する不純物(例えばリン、アンチモン)を含有しなければならない半導体膜を形成する場合、反応ガスを用いたCVD法等の気相成長法においては、気相中に導電型に寄与する不純物を添加せねばならないので、必然的に不要な不純物が混入してしまう問題がある。このような問題を解決する方法としては極めて純度の高い反応ガスを用いて特殊な反応炉を用いる方法があるが、コストの問題と生産性の悪さが問題となる。

【0032】以上のことより本実施例のように、ターボ

分子ポンプ、クライオポンプを併用し、反応ガスを用いない水素を含有した不活性雰囲気中におけるスパッタリングによって半導体膜、とくに一導電型を付与するIII価、V価の元素を含んだ半導体膜を作製する方法は、成膜される半導体膜中の不要な不純物である酸素、炭素、窒素を効率よくに排気でき、しかも究めて低コストで生産性に優れた方法であるといえる。

【0033】本発明の構成において、成膜後のN型の半導体膜に700℃以下の温度で熱アニールを行ってもよい。

【0034】本発明においては、ターゲットとして単結晶、多結晶の半導体ターゲットを用い、そのターゲット中にP型またはN型の導電型を付与する不純物であるIII価またはV価の不純物を100%イオン化した状態、すなわち完全にIII価またはV価の不純物をアクセプタまたはドナーとして置換せしめているので、このターゲットを水素を含む雰囲気中においてスパッタリングすることによって、前記不純物はその内部でアクセプタまたはドナーとして置換されているクラスタが基板に向かって飛翔し水素プラズマによって不対結合手を中和しつつ基板に到達するので、スパッタリングによって成膜される半導体膜中における前記III価またはV価の不純物が高いイオン化率を有し、これら不純物がアクセプタまたはドナーとして置換せしめ、イオン化率を高めることができた。

【0035】本発明の構成は、珪素半導体に限らず他の半導体に適用できることはいうまでもない。例えば、一導電型を付与する不純物が添加されたシリコン(珪素)とゲルマニウムのターゲットを同時に用いることによって、一導電型を有するSi、Ge_{1-x}の半導体膜を得ることができる。この場合、それぞれのターゲットの面積を変えることで、半導体膜の組成比を変えることができる。この思想によれば、さらに複数のターゲットを同時に用いることでさらに複雑な組成比を有する半導体膜を得ることができる。

【0036】またスパッタリング時において、その雰囲気中にハロゲン元素を添加し、水素と同様にスパッタ原子のクラスターの不対結合手を中和するためにNF₃等を0.1~10%程度添加してもよい。

【0037】

【実施例2】本実施例は、図1に示すマグネトロン型RFスパッタ装置を用いてボロン(B)が添加されたP型のSi、Ge_{1-x}の半導体膜を得たものである。本実施例においては、マグネトロン型RFスパッタ装置を用いて圧力2.5 p a、RFパワー200 W、基板温度100℃、基板とターゲットの距離は90 mmで、水分分圧比80%の水素とアルゴンの混合雰囲気下においてスパッタリングを行い、その後600℃、72時間の熱アニールを行ったN型のSi、Ge_{1-x}半導体膜である。なおシリコン、ゲルマニウムの単結晶ターゲットはリンが1×10

10^{11} cm^{-1} 以上含まれた溶融基板を両面積つ複数分散して配置し、さらに基板側を逆回転によって回転させることによって基板上に形成されるN型のSi、Ge、半導体膜の均一性を高めた。

【0038】本実施例においてもシリコンおよびゲルマニウムの単結晶ターゲット中のボロンがアクセプターとして置換されているので、本発明の特徴であるターゲットの導電率の $1/100 \sim 1/3$ の導電率を有するP型の半導体を作製することができる。

【0039】反応圧力を2.5 Paと高くしたのは、本発明者の行った図6(A)に示す実験結果に基づくものである。図6は成膜後に600℃、72時間の熱アニールを行ったN型の珪素半導体膜の成膜時の圧力とXRD強度 (INTENSITY) との関係を示したものである。図6のデータが得られた成膜条件は、単結晶または多結晶のシリコンターゲット中にリンをターゲットの抵抗率が $2 \sim 3 \text{ K}\Omega \text{ cm}$ になるように添加したものを用い、成膜温度は150℃、RFパワーは400W、雰囲気は水素分圧比 ($P_{\text{H}_2}/P_{\text{T}}$) が30%の水素とアルゴンの混合雰囲気中である。また基板とターゲットの距離は120mmであり、電気的にフローティングの状態である。

【0040】そして成膜後不活性雰囲気中において600℃、72時間の熱アニールを行ったものである。図6(A)より反応圧力は2.5 Pa程度の方が、高い結晶性を示していることがわかる。しかし、基板とターゲットの距離を60mmとすると(B)に示すようにその膜の結晶性は低くなってしまった。これはターゲットを構成する原子からなるクラスタが基板に到達し被膜を形成すると同時にスパッタ効果も起こしてしまった結果、基板上において半導体膜となるべきクラスタがダメージを受けた出来上がった薄膜の膜質に悪い影響を与えてしまったためである。さらに基板ホルダー(13)を電気的にフローティングすなわち周囲から絶縁した。

【0041】RFパワーを200Wとしたのは、図7に示す実験結果に基づくものである。図7に示されるデータは、前記図6において示される作製条件と同様な条件において、成膜圧力を0.5 Paとした場合における成膜時の投入パワーとXRDの強度 (INTENSITY) との関係を示したものである。図7よりスパッタリング時の投入パワーは200W程度の比較的低い値の方が半導体膜の結晶性が高いことがわかる。この結果も投入パワーを大きくすると基板に対するスパッタ効果が生じてスパッタ膜に対して悪い影響があることを示している。また基板とターゲットの距離が120mmであっても基板ホルダーを電気的にフローティング即ち基板をフローティングにしない場合もイオンのスパッタ効果によって成膜される半導体膜が損傷を受けてしまいよくなかった。

【0042】本実施例において、基板温度を100℃としたのは、本発明の構成である200℃以下の基板温度

で成膜することによって、膜質を高めた効果を示す図8に示す実験結果に基づくものである。図8に示されるデータは図6(A)に示される場合と同様な作製条件において、基板温度と得られた膜のXRD強度の関係を示したものである。この図8を見ると、成膜温度 (この場合は基板温度) は100℃以上では、熱アニール後の膜の結晶性が低くなるのに対して、100℃以下で成膜した場合は、熱アニール後の膜の結晶性が高いことがわかる。図8において示される傾向は以下のモデルによって説明することができる。本実施例におけるスパッタリングによって得られる珪素膜は、スパッタ時において水素が多量に存在している雰囲気において、スパッタリングされるので、ターゲットを構成する元素は、原子が数十から数十万のクラスタとなってターゲットから飛び出しクラスタが水素プラズマ中を飛翔する間にクラスタの不對結合手が水素によって中和され、このクラスタは基板に到達する。この際、ターゲット中において、P型またはN型の導電型を付与する不純物は、アクセプタまたはドナーとして作用しているの、前記基板に向かって飛翔中のクラスタ中においてもアクセプタまたはドナーとなっている。そのためこのクラスタが基板に到達し珪素膜を形成した場合、前記P型またはN型の導電型を付与する不純物は、アクセプタまたはドナーとしてスパッタリングによって成膜された膜中において作用するという特徴を有する。

【0043】不對結合手が水素によって中和されたクラスタがターゲットから基板に到達する際において、成膜時の温度が高いと珪素クラスタの不對結合手を中和している水素が離れてしまい基板上において、クラスタ同士が結合することができず秩序を構成することができない。従って200度以上の雰囲気中において成膜された珪素膜を熱アニールした場合、より秩序性の高い状態になろうとすることができず結果としてXRD強度がでないものである。これに対して、成膜時の温度が低い場合には前記スパッタリングされた粒子である珪素のクラスタが基板上において、水素を介して結合する。その結果比較的高い秩序状態が実現される。この膜を450度から700度の温度で熱アニールすることによって水素を介して結合している珪素クラスタが珪素原子同士の結合になり、より高い秩序秩序状態に移行し、存在する珪素により互いの結合がなされるため、珪素同志は互いにひっぱりあう。結晶としてもレーザラマン分光により測定すると、図2に示すように単結晶の珪素のピーク 521 cm^{-1} より低周波側にシフトしたピークが観察される。この 521 cm^{-1} より低周波側にシフトしたピークは、弱い格子歪みを有した結晶性の状態を示している。またその見掛け上の粒径は半値巾から計算すると、50~500 Åとマイクロリスタルの域になっているが、実際はこの結晶性の高い領域は多数あつてクラスタ構造を有し、その各クラスタ間は互いに珪素同志で結合 (アノカリング) がされたセ

ミアモルファス構造の被膜を形成させることができる。したがって成膜温度の低い状態（150℃以下の雰囲気）のスパッタリングによって得られた珪素膜はその秩序性が熱アニールによってさらに助長されるのに対して、基板温度の高い状態で成膜された膜は前述の通り初めから秩序性を有せず熱アニールしても各クラスター間が互いに珪素同志で結合（アンカリング）がされたセミアモルファス構造の被膜を形成させることができず、XRDのピークもほとんどでないのである。

【0044】以上のことより水素を含んだ不活性気体の雰囲気中において、半導体膜例えば一導電型を付与する不純物を添加したターゲットを用いたスパッタリングによって一導電型を有する半導体膜を製作する際には、スパッタ時における基板温度を200℃以下好ましくは150℃以下にすることよことが結論できる。

【0045】これは前述したように、低温で成膜するとスパッタされた珪素のクラスターが雰囲気中の水素によって結合し、さらに熱アニールによって珪素クラスター同士の結合を形成するため、熱アニールを行ってもその結晶性が保存、助長されるためである。

【0046】本実施例においてもターゲットの導電率を高くすることで、スパッタ膜の導電率を高くすることができる。これは、前述したようにターゲット中においてアクセプターまたはドナーとなった不純物は、水素を含む雰囲気中におけるスパッタリングにおいて成膜された膜中で、高いイオン化率で存在し、アクセプターまたはドナーとして置換されるため、ターゲットの導電率の1/100～1/3という高い導電率を有するPまたはN形の半導体膜を得ることができるからである。

【0047】

【実施例3】本実施例は、実施例2と同様な条件によって、Si、C_{1-x}、（0≤x≤1）のリングが混入したN型半導体膜を得たものである。本実施例においては、珪素と炭素のターゲットを細かく分散して配置し、かつその量を変えることで化学量論比を換えることができる。この場合、作製される膜の均一度を増すためにターゲットまたは基板を回転させた。

【0048】なお本明細書中における実施例においては、一導電型を半導体に対し付与する元素であるアンチモン、リン、ボロン等が添加されたターゲットを用いたが、これら不純物が添加されていないSi、Ge、Si、Ge_{1-x}、Si、C_{1-x}、（0≤x≤1）等のターゲットを用いて、ノンドープの真正半導体I型半導体であるSi、Ge、Si、Ge_{1-x}、Si、C_{1-x}、（0≤x≤1）等の半導体膜を作製してもよいことはいうまでもない。

【0049】

【実施例4】本実施例は、水素を含む不活性雰囲気中におけるスパッタリングによる半導体膜の作製方法であって、基板を周囲から絶縁されたフローティングの状態とし、さらに成膜雰囲気中における炭素、窒素、酸素の濃度を実施例1において述べたようにクライオポンプとターボ分子ポンプを用いることにより1×10⁻¹¹cm⁻³以下とし、さらにPまたはN型の導電型を付与する不純物の濃度が1×10⁻¹¹cm⁻³以下であり、また酸素濃度が1×10⁻¹¹cm⁻³以下である単結晶または多結晶ターゲットを用いてI型半導体を得るものである。

【0050】本実施例においては、水素とアルゴン雰囲気中において、水素の分圧を30%とし、成膜圧力は0.5Pa、RFパワー250W、基板温度150℃、の成膜条件で図1に示すRFスパッタ装置を用いてスパッタリングを行なった。

【0051】本実施例において作製したI型珪素半導体膜は、図5に示すの同様なラマンスペクトルを示し、本発明の特徴である低温（300℃以下）で良質なセミアモルファスまたはマイクロクリスタル半導体を得ることができた。このI型の珪素半導体を用いてNチャネル型絶縁ゲイト型電界効果トランジスタを作製すると移動度が40.1cm²/Vを得ることができた。

【0052】

【発明の効果】本発明の構成である、基板を電的にフローティングにすることで高品質な半導体膜を得ることができ、また基板とターゲットの距離を90mm以上に離すことで、高品質な半導体膜を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法を実施するために用いたスパッタ装置を示す。

【図2】 実施例のにおいて作製した半導体膜のラマンスペクトルを示す。

【図3】 実施例のにおいて作製した半導体膜を用いた絶縁ゲイト型電界効果トランジスタの移動度（μ）と半導体膜成膜時の水素分圧比との関係を示す。

【図4】 実施例のにおいて作製した半導体膜の導電率と半導体膜の成膜時の水素分圧の関係を示す。

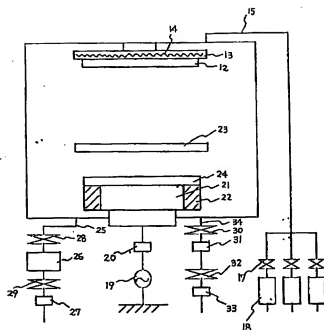
【図5】 本発明方法によって作製された半導体膜のラマンスペクトルを示す。

【図6】 実施例のにおいて作製した半導体膜の成膜圧力と膜のXRD強度の関係を示す。

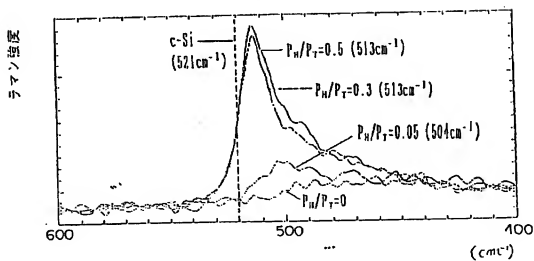
【図7】 実施例のにおいて作製した半導体膜の成膜時にける投入パワーと膜のXRD強度の関係を示す。

【図8】 実施例のにおいて作製した半導体膜の成膜時における基板温度（成膜温度）と膜のXRD強度の関係を示す。

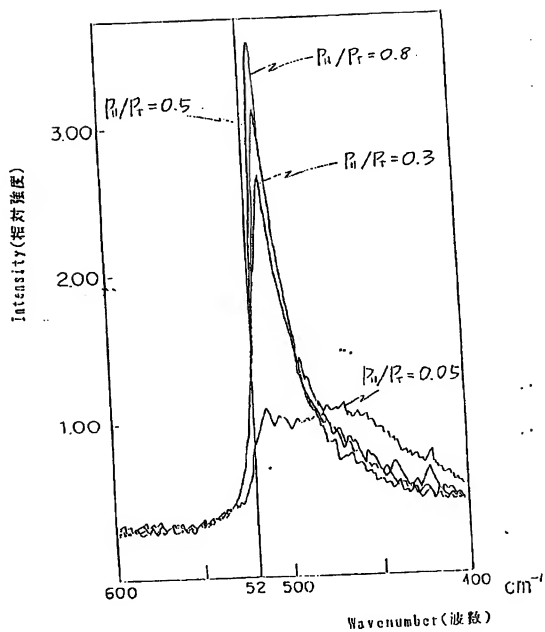
【図 1】



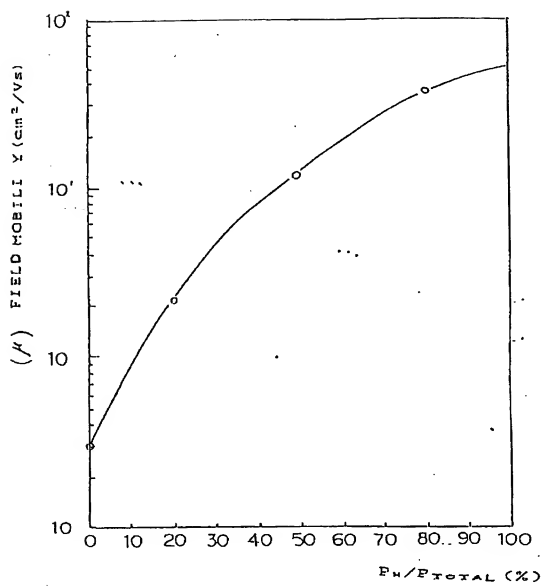
【図 5】



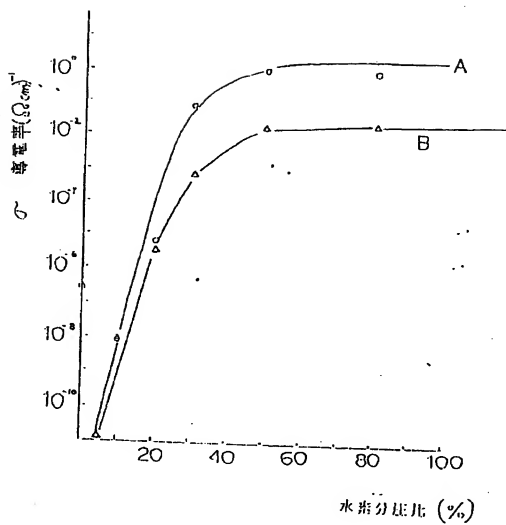
【図2】



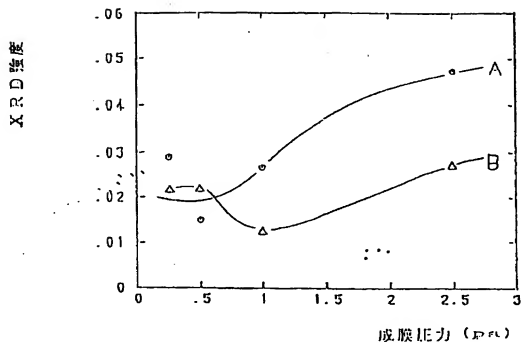
【図3】



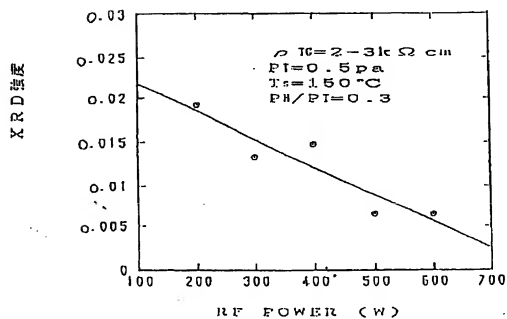
【図 4】



【図6】



【図7】



〔図8〕

